

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-088212
(43)Date of publication of application : 27.03.2002

(51)Int.Cl. C08L 25/06
B29B 17/00
C08J 5/00
C08L 23/00
C08L 33/12
C08L 55/02
// B29K 23:00
B29K 25:00
B29K 55:02
B29K225:00
B29K229:00
B29K235:00

(21)Application number : 2000-281127 (71)Applicant : ASAHI KASEI CORP
(22)Date of filing : 18.09.2000 (72)Inventor : ARAKI SHINICHI
FUJISAWA TAKESHI

(54) RECYCLING METHOD FOR WASTE PLASTIC

(57)Abstract:
PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a recycling method whereby a molded article which can endure reuse is obtained from a waste plastic.
SOLUTION: By this method, a molded article which is prevented from peeling and can endure reuse is obtained by adding a polyphenylene ether resin and a methyl methacrylate polymer to a waste plastic mixture mainly comprising a polystyrene resin and an ABS resin.

Cited Ref 1

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-88212

(P2002-88212A)

(43) 公開日 平成14年3月27日 (2002.3.27)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	データベース* (参考)
C 0 8 L 25/06		C 0 8 L 25/06	4 F 0 7 1
B 2 9 B 17/00		B 2 9 B 17/00	4 F 8 0 1
C 0 8 J 5/00	C E R	C 0 8 J 5/00	C E R 4 J 0 0 2
C 0 8 L 23/00		C 0 8 L 23/00	
33/12		33/12	
審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 7 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2000-281127(P2000-281127)

(22) 出願日 平成12年9月18日 (2000.9.18)

(71) 出願人 000000033

旭化成株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

(72) 発明者 荒木 伸一

神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号

旭化成工業株式会社内

(72) 発明者 藤沢 剛士

神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号

旭化成工業株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 廃プラスチックのリサイクル方法

(57) 【要約】

【課題】 廃棄されたプラスチックから再使用に耐え得る成形体を得るリサイクル方法の提供。

【解決手段】 ポリスチレン系樹脂及びA B S系樹脂を主体とする廃プラスチック混合物に、ポリフェニレンエーテル系樹脂及びメタクリル酸メチル系重合体を添加する方法を用いることにより、成形品の剥離が抑えられ、再使用に耐え得る成形品に再成形するリサイクル方法とする。

(2)

特開2002-88212

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】(A1)ポリスチレン系樹脂を主体とする廃プラスチック及び(A2)ABS系樹脂を主体とする廃プラスチックからなる混合回収樹脂(A)70～99重量%に対して、(B1)ポリフェニレンエーテル系樹脂1～99重量%及び(B2)メタクリル酸メチル系樹脂1～99重量%からなる樹脂(B)1～30重量%を混合し、再成形することを特徴とする廃プラスチックのリサイクル方法。

【請求項2】(A1)ポリスチレン系樹脂を主体とする廃プラスチック、(A2)ABS系樹脂を主体とする廃プラスチック及び(A3)α-オレフィン系樹脂を主体とする廃プラスチックからなる混合回収樹脂(A)70～99重量%に対して、(B1)ポリフェニレンエーテル系樹脂1～98重量%、(B2)メタクリル酸メチル系樹脂1～98重量%及び(B3)芳香族ビニルの重合体ブロックを少なくとも1個と共役ジエンの重合体ブロックを少なくとも1個有し、芳香族ビニル含有量が5重量%以上95重量%以下であるブロック共重合体の水素添加物1～98重量%からなる樹脂(B)1～30重量%を混合し、再成形することを特徴とする廃プラスチックのリサイクル方法。

【請求項3】請求項1または請求項2の方法により成形された成形品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、廃棄されたプラスチックから再使用に耐え得る成形体を得るリサイクル方法に関する。

【0002】

【従来の技術】ポリスチレン系樹脂やABS系樹脂、ポリオレフィン系樹脂などの熱可塑性樹脂またはこれらの熱可塑性樹脂組成物はその優れた成形加工性、機械特性、及び安価等の点から家電製品、OA機器、家庭雑貨、電気・電子部品、自動車用部品などの成形材料としてさまざまな分野で利用されており、使用量も多い。使用済み等で不要になった成形品は、多くの場合、焼却または土中に埋めることにより処分されている。しかしながら、プラスチックの焼却の際に発生する燃焼ガスが、大気汚染などの問題を引き起こす場合があり、一方、土中に埋める場合には、これらが土壌に還元することがないため、廃棄物公害となり、また埋め立て処分場の受け入れ能力にも限界が近づいている。いずれの場合も環境破壊につながり、社会的問題となっている。このため、プラスチックを再利用するマテリアルリサイクルが求められている。

【0003】家電、OA機などから回収された破碎処理された異樹脂混合の廃プラスチックペレットは、比重分離法などにより比重の大きいポリ塩化ビニル、逆に比重の小さいポリオレフィン樹脂などは比較的分離がし易

2

く、分離した樹脂を再利用する検討は従来より広く行われている。しかし、比重差の小さなポリスチレン系の樹脂とABS樹脂を分別することは困難であり、また、ポリスチレン系樹脂とABS系の樹脂は元来相溶性がないため、そのままブレンドすると、剥離が生じ、再使用に耐えうる成形品を作成することは難しかった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、このような現状に鑑み、上記のような問題点がなく、成形品の剥離が抑えられ、実使用に耐え得る成形体を得ることを目的とするものである。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者等は上記問題を解決するため、鋭意検討した結果、驚くべきことに、ポリスチレン系樹脂及びABS系樹脂を主体とする廃プラスチック混合物に、ポリフェニレンエーテル系樹脂及びメタクリル酸メチル系重合体を添加することにより、成形品の剥離が抑えられ、再使用に耐え得る成形品を得られることと、さらに、α-オレフィン系樹脂を主体とする廃プラスチックを有する場合には、さらにブロック共重合体の水素添加物を添加することにより、一層の成形品の剥離が抑えられ、再使用に耐え得る成形品を得られることを見出し、上記目的を達成した。

【0006】すなわち、本発明は、(A1)ポリスチレン系樹脂を主体とする廃プラスチック及び(A2)ABS系樹脂を主体とする廃プラスチックからなる混合回収樹脂(A)70～99重量%に対して、(B1)ポリフェニレンエーテル系樹脂1～99重量%及び(B2)メタクリル酸メチル系樹脂1～99重量%からなる樹脂(B)1～30重量%を混合し、再成形することを中心とする廃プラスチックのリサイクル方法であり、また、(A1)ポリスチレン系樹脂を主体とする廃プラスチック、(A2)ABS系樹脂を主体とする廃プラスチック及び(A3)α-オレフィン系樹脂を主体とする廃プラスチックからなる混合回収樹脂(A)70～99重量%に対して、(B1)ポリフェニレンエーテル系樹脂1～98重量%、(B2)メタクリル酸メチル系樹脂1～98重量%及び(B3)芳香族ビニルの重合体ブロックを少なくとも1個と共役ジエンの重合体ブロックを少なくとも1個有し、芳香族ビニル含有量が5重量%以上95重量%以下であるブロック共重合体の水素添加物1～98重量%からなる樹脂(B)1～30重量%を混合し、再成形することを特徴とする廃プラスチックのリサイクル方法である。

【0007】以下、本発明をさらに詳細に説明する。本発明に用いる、ポリスチレン系樹脂としては、一般に成形用として使用されているもの、例えばスチレンの単重合体(PS)のほか、ハイインパクトポリスチレン(HIPS)、メチルメタクリレート-スチレン共重合体(MS)、メチルメタクリレート-ブタジエン-スチ

50

3

レン共重合体(MBS)、スチレン-無水マレイン酸共重合体(SMA)、スチレン-メタクリル酸共重合体(SMAA)、さらには、 α -メチルスチレンまたはマレイミドを共重合してなる耐熱性スチレン樹脂などを挙げるができる。

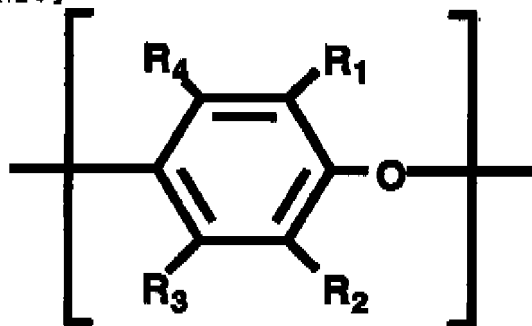
【0008】本発明に用いる、ABS系樹脂としては、スチレン-アクリロニトリル共重合体(AS)、スチレン-アクリロニトリル-アクリルゴム共重合体(AAS)、スチレン-アクリロニトリル-塩素化ポリエチレン共重合体(ACS)、スチレン-アクリロニトリル-エチレン・プロピレンゴム共重合体(AES)、アクリロニトリル-スチレン-エチレン・酢酸ビニル共重合体、スチレン-アクリロニトリル-ブチルアクリレート共重合体(BAAS)、 α -メチルスチレンまたはマレイミドを共重合してなる耐熱性ABS樹脂等を包含し、また、 α -メチルスチレン-アクリロニトリル系共重合樹脂は、スチレン-アクリロニトリル系共重合樹脂のスチレン部分が α -メチルスチレンに置き変わった α -メチルスチレン-アクリロニトリル系共重合樹脂を挙げることができる。

【0009】本発明における α -オレフィン系樹脂とは、エチレンを含む α -オレフィン単重合体、またはエチレンを含む α -オレフィンと、不飽和酸、不飽和エステル等を共重合して得られる共重合体で、エチレンを含む α -オレフィン量が50重量%を超える共重合体であればいずれでもよい。好ましくはエチレンを含む α -オレフィンが70重量%以上である。 α -オレフィンの具体例としてはエチレン、プロピレン、ブテン-1、ペンテン-1、オクテン-1、デセン-1、4-メチルペンテン-1、3-メチルブテン-1等が挙げられる。勿論、 α -オレフィンであれば他の単量体であっても差し支えない。

【0010】本発明のポリフェニレンエーテルとは、(以下、単にPPEと略記する)は、結合単位：

【0011】

【化1】



【0012】(ここで、R1、R2、R3およびR4はそれぞれ、水素、ハロゲン、炭化水素、または置換炭化水素基からなる群から選択されるものであり、互に同一でも異なってもよい) からなり、還元粘度(0.

(3)

特開2002-88212

4

5g/dl、クロロホルム溶液、30℃測定)が、0.15~0.70の範囲、より好ましくは0.2~0.66の範囲にあるホモ重合体および/または共重合体である。このPPEの具体的な例としては、ポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル)、2,6-ジメチルフェノールと2,3,6-トリメチルフェノールとの共重合体等が好ましく、中でも、ポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル)が好ましい。

【0013】かかるPPEの製造方法は公知の方法で得られるものであれば特に限定されるものではなく、例えば、米国特許第3306874号明細書記載のHayによる第一銅塩とアミンのコンプレックスを触媒として用い、例えば2,6-キシレンールを酸化重合することにより容易に製造でき、そのほかにも米国特許第3306875号明細書、米国特許第3257357号明細書、米国特許第3257358号明細書、および特公昭52-17880号公報、特公昭50-51197号公報等に記載された方法で容易に製造できる。

【0014】また、本発明に用いるPPEは、上記したPPEのほかに、該PPEと α 、 β -不飽和カルボン酸またはその誘導体とをラジカル発生剤の存在下、非存在下で熔融状態、溶解状態、スラリー状態で80~350℃の温度下で反応させることによって得られる変性

(0.01~10重量%がグラフトまたは付加)PPEであってもよく、さらに上記したPPEと該変性PPEの任意の割合の混合物であってもかまわない。また、PPEとして9,10-ジヒドロ-9-オキサ-10-フオスファフェナントレンをPPE100重量部に対し0.2~5重量部添加し熔融混練処理したリン化合物処理PPEも供することができる。

【0015】また、本発明で用いるPPEは上記したPPEの他に、これらPPEに対してポリスチレン又は耐衝撃性ポリスチレンを90重量%を超えない範囲で加えたものも好適に用いることができる。本発明中における共役ジエンの重合体とは、共役ジエン単独、または共役ジエンと共重合可能な種類以上の単量体を従来公知の方法で重合したもののことをいう。これら共役ジエンの具体例としては、ブタジエン、イソプレン、クロロプレン等が挙げられる。単量体中に共役ジエン構造を有していれば、その他の単量体であっても差し支えない。

【0016】本発明中の共役ジエンの重合体は共役ジエン単量体を重合したものであれば分子量はいずれのものであっても差し支えない。好ましくは10000以上200000以下である。分子量が10000未満であれば、共役ジエン重合体で変性した(共)重合体の耐衝撃性が改善されず、好ましくなく、200000を超えても共役ジエンゴムで変性した(共)重合体の耐衝撃性が改善されず、好ましくない。分子量のさらに好ましい範囲は20000以上500000以下である。分子

50

(4)

特開2002-88212

5

6

量は従来公知の評価方法によって測定できる。具体的には、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）法、光散乱法、浸透圧法、溶液粘度法等が挙げられる。勿論、これ以外の方法であっても差し支えない。

【0017】これら共役ジエン重合体の具体例としては、ポリブタジエン、ポリ（スチレン-ブタジエン）、ポリ（アクリロニトリル-ブタジエン）等のジエン系ゴム、イソプレンゴム、クロロプレンゴム、及びエチレン-プロピレン-ジエンモノマー三元共重合体（EPDM）等を挙げることができる。本発明中の共役ジエンの重合体は、用途によって、ジエン共重合体中における二重結合が水素添加されたものであっても差し支えない。また、ジエン共重合体中における二重結合が水素添加されている割合はいずれであっても差し支えない。

【0018】水素添加の方法は、公知の方法、例えば特公昭42-8704号、特公平1-37970号公報に記載の方法等が挙げられる。本発明におけるメタクリル酸メチル系重合体とは、メタクリル酸メチルを主成分として含む単量体成分を単独重合もしくは共重合してなる単独重合体もしくは共重合体のことである。

【0019】本発明で用いられる単量体成分はメタクリル酸メチル単量体及びその他の共重合可能な単量体を含むものからなる。その他の共重合可能な単量体としては例えば、 α 、 β -不飽和カルボン酸アルキルエステル、 α 、 β -不飽和カルボン酸、芳香族ビニル、シアン化ビニル、N-置換マレイミド類、無水マレイン酸等も必要に応じて用いることができる。また、先に述べた共役ジエン重合体を含有していても良い。これらの中では、 α 、 β -不飽和カルボン酸アルキルエステルが好ましい。これらは混合して用いても良い。 α 、 β -不飽和カルボン酸アルキルエステルとしては例えば、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ヒドロキシエチル、アクリル酸グリシジル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸フェニル、アクリル酸ベンジル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸ヒドロキシエチル、メタクリル酸グリシジル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸ブチルシクロヘキシル、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸ベンジル等が挙げられる。これらの中では、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸ブチルシクロヘキシルが好ましい。 α 、 β -不飽和カルボン酸としては例えばアクリル酸、メタクリル酸等が挙げられる。芳香族ビニルとしては例えばスチレン、 α -メチルスチレン、ハロゲン化スチレン、アルキル化スチレン、ビニルナフタレン等が挙げられる。シアン化ビニルとしては例えばアクリロニトリル、メタクリロニトリルが挙げられる。N-置換マレイミド類としては例えばマレイミド、N-メチルマレイミド、N-シクロヘキ

シルマレイミド、N-フェニルマレイミド等が挙げられる。

【0020】かかるメタクリル酸メチル系重合体の製法としては公知の重合方法が取り得る。例えば塊状重合、懸濁重合、塊状-懸濁重合、溶液重合または乳化重合のような方法が挙げられる。このような重合体の例としてはPMMA樹脂などが挙げられる。本発明中のブロック共重合体は下式に示すポリマー構造を有する。すなわち、 $(A-B)_n$ 、 $(A-B)_n-A$ 、 $B-(A-B)_n$ 、 $[(A-B)_n]_{m+1}-X$ 、 $[(A-B)_n-A]_{m+1}-X$ 、 $[(B-A)_n]_{m+1}-X$ 、 $[(B-A)_n-B]_{m+1}-X$ で示される。

【0021】上式において、Aは芳香族ビニル系重合体ブロックであり、Bは共役ジエン化合物の重合体ブロックの水添物である。共重合体ブロックAおよびBの数平均分子量はそれぞれ3000~500000である。nは1~5、好ましくは1~3の整数、mは1~10、好ましくは1~5の整数であり、Xはカップリング剤の残基または多官能有機リチウム化合物の残基を示す。本発明中のブロック共重合体において、共重合体ブロックAおよびBの数平均分子量はそれぞれ、3000~500000、好ましくは5000~300000、さらに好ましくは10000~200000である。また、ブロック共重合体の全体としての数平均分子量は10000~1000000、好ましくは20000~800000である。ブロック共重合体の全体としての数平均分子量が10000未満では、強度に劣り、1000000を越えると、耐衝撃性に劣る。

【0022】重合体中における1、4、1、2、および3、4構造は各々ブロック、ランダム、テーパーいずれの形で入っていてもよい。好ましくはブロック体である。共役ジエン部分は水素添加されていることが必須である。本発明中では共役ジエン重合体中の二重結合の80%以上が水素添加されたものが用いられる。好ましくは共役ジエン重合体中の二重結合の90%以上が水素添加されたものである。水素添加率が80%未満の場合、耐候性に劣る。

【0023】本発明のブロック共重合体を製造する方法は、芳香族ビニルと共役ジエンからなるブロック共重合体を製造する方法が準用できる。かかる方法としては、例えば特公昭36-19286号、特公昭43-17979号、特公昭45-31951号、特公昭46-32415号、特公昭48-2423号、特公昭48-4106号、特公昭49-36947号、特公昭51-49567号、特公昭56-28925号、特公平3-64526号、特公平3-64527号公報等に記載された方法が挙げられる。これらは炭化水素溶剤中で有機アルカリ金属化合物等の重合開始剤を用い、ビニル化剤としてジエチルエーテル、テトラヒドロフランの如きエーテル化合物、トリエチルアミン、N、N、N'、N'、-

10

20

30

40

50

(5)

特開2002-88212

7

8

テトラメチルエチレンジアミンの如き第3級アミン、必要に応じカップリング剤としてエポキシ化ダイズ油、四塩化珪素の如き多官能性化合物を用い、芳香族ビニルと共役ジエン化合物をブロック共重合する方法であり、直鎖状、分岐状、あるいは放射状の構造を有する重合体として得られる。

【0024】水素添加の方法は、公知の方法、例えば特公昭42-8704号、特公平1-37970号公報に記載の方法等が挙げられる。本発明において、(A)の廃プラスチック混合回収樹脂の割合は70～99重量%の範囲であり、(B)の混合樹脂の割合は1～30重量%の範囲である。この割合は必要とする機械的強度、成形加工性に応じて決められる。好ましくは(A)が75～95重量%、(B)が5～25重量%の範囲である。

【0025】本発明の請求項1において(B1)ポリフェニレンエーテル、(B2)メタクリル酸メチル系重合体で示される(B1)、(B2)の割合は共に1～99重量%の範囲である。この割合は必要とする機械的強度、成形加工性に応じて決められる。好ましくは(B1)、(B2)共に10～90重量%の範囲であり、さらに好ましくは(B1)、(B2)共に20～80重量%の範囲である。本発明の請求項2において(B1)ポリフェニレンエーテル、(B2)メタクリル酸メチル系重合体、(B3)ブロック重合体で示される(B1)、(B2)及び(B3)の割合は共に1～98重量%の範囲である。この割合は必要とする機械的強度、成形加工性に応じて決められる。好ましくは(B1)、(B2)、(B3)共に10～80重量%の範囲であり、さらに好ましくは(B1)、(B2)、(B3)共に15～70重量%の範囲である。

【0026】また、本発明において、(A)成分に(B)成分を混合する際、その特徴を損ねない程度に無機フィラー、有機フィラー、可塑剤を添加することが可能である。ここで用いる無機フィラーとしては、例えば、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、シリカ、ケイ酸カルシウム、カーボンブラック、カーボン繊維、ガラス繊維、金属繊維、酸化チタン、クレー、マイカ、タルク、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、酸化亜鉛等が挙げられる。さらに、有機フィラーとしては、各種有機繊維、木粉、クルミ殻粉、ジュート、ケナフ、セルロース、リグニン等が挙げられる。また、可塑剤としては、例えば、ポリエチレングリコール、ジオクチルフタレート(DOP)等のフタル酸エステル等が挙げられる。また、その他の添加剤、例えば、滑剤、有機・無機顔料、熱安定剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤、難燃剤、シリコンオイル、アンチブロッキング剤、発泡剤、帯電防止剤、抗菌剤等も好適に使用される。

【0027】本発明における(A)成分と(B)成分の混合方法としては、通常の樹脂等の製造に用いられる熔融混練機であれば、それらを用いることができる。具体

的には、ミキシングロール、パンバリーミキサー、加圧ニーダー等のバッチ式混練機、単軸押出機、2軸押出機、等の連続式混練機がある。またさらに、Kミキシング機などの高速回転衝撃摩擦方式による混合溶融機も用いることができる。また、混練順序に制限はなく、例えば(A)成分および(B)成分を一括に混練しても良いし、あらかじめ(B)成分を混練しておき、得られたものを(A)成分とともに混練しても良い。

【0028】本発明の成形には、一般に熱可塑性樹脂の成形に用いられている公知の方法、例えば射出成形、押出成形、ブロー成形、インフレーション成形、真空成形、プレス成形などの方法が用いられ、各種成形体に成形される。また、フィルムや二軸延伸フィルム、シート、発泡シート、発泡ビーズなどに成形された後、さらに所望の成形体に成形することもできる。さらに、溶融混練機を用いずに、(A)成分および(B)成分を一括に上記成形機内で溶融混練後直ちに成形品を得ることもできる。この場合、(B)成分をあらかじめ溶融混練したものをを用いても良い。

【0029】本発明のリサイクル方法により各種樹脂成形品を得ることができる。例えば、テレビ用部品、電話機用部品、OA機器用部品、電気掃除機用部品、扇風機用部品、エアコンディショナー用部品、冷蔵庫用部品、洗濯機用部品、加湿機用部品、食器乾燥機用部品などの各種のOA機器や家電製品、あるいは便座、洗面台用部品などの各種サニタリー用品、その他建材、車両部品、日用品、玩具、雑貨などの幅広い用途に使用することができる。

【0030】

【発明の実施の形態】本発明について、以下具体的に説明する。ただし、本発明はこれらの実施例に何ら限定されるものではない。なお、本発明中の実施例、比較例に用いた材料は下記に示すとおりである。

(1)ポリスチレン系樹脂を主体とする廃プラスチックA社製廃テレビの樹脂部分を破碎したペレットを用いる。上記ペレットには耐衝撃性ポリスチレンが93重量%含まれる。なお、本発明の実施例、比較例の表1中でPSと記載する。

【0031】(2)ABS系樹脂を主体とする廃プラスチックB社製廃ファックスの樹脂部分を破碎したペレットを用いる。上記ペレットにはABS樹脂が88重量%含まれる。なお、本発明の実施例、比較例の表1中でABSと記載する。

(3)α-オレフィン系樹脂を主体とする廃プラスチックC社製洗濯機の樹脂部分を破碎したペレットを用いる。上記プラスチック中のポリプロピレン樹脂は75%であった。なお、本発明の実施例、比較例の表1中でPPと記載する。

(6)

特開2002-88212

9

10

【0032】(4) ポリフェニレンエーテル

旭化成工業株式会社製 ザイロン 100V を用いる。なお、本発明の実施例、比較例の表1中でPPEと記載する。

(5) メタクリル酸エステル系共重合体

旭化成工業株式会社製 デルベツト60Nを用いる。なお、本発明の実施例、比較例の表1中でPMMAと記載する。

(6) ブロック共重合体の水素添加物

旭化成工業株式会社製タフテックH1052を用いる。10
なお、本発明の実施例の表1中ではSEBSと記載する。また、本発明中の実施例、比較例に用いた評価方法は下記に示す通りである。

【0033】① 落下強度

シリンダー温度240℃で成形したエアコン筐体成形品(成形品重量5.3kg)を1.5mの高さからコンクリート製の床に落下させ、割れなどの発生を目視で評価する。評価基準は以下の通りである。

○：ヒビ割れ、割れ等が生じていない。

*

			実施例			比較例	
			1	2	3	1	2
配合比	PS	重量%	40	45	26	50	33
	ABS	重量%	40	45	27	50	33
	PP	重量%			27		34
	PPE	重量%	15	7.5	11		
	PMMA	重量%	5	2.5	4		
	SEBS	重量%			5		
落下強度		目視観察	○	○	○	×	×
剥離		目視観察	○	○	○	×	×

【0036】

【発明の効果】廃棄されたプラスチックから再使用に耐※

※え得る成形体を得ることができ、廃棄されたプラスチックを有効にリサイクルすることができる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷

識別記号

FI

テマコード(参考)

C08L 55/02

C08L 55/02

// B29K 23:00

B29K 23:00

25:00

25:00

55:02

55:02

225:00

225:00

229:00

229:00

235:00

235:00

(7)

特開2002-88212

Fターム(参考) 4F071 AA12X AA14 AA22 AA22X
AA33 AA34X AA51 AA75
AA77 AH03 AH07 AH12 AH19
BB03 BB05 BB06 BB09 BB13
BC01 BC07
4F301 AA12 AA15 AA20 AB03 BA17
BB00 BB04 BC00 BC26 BF16
BF32
4J002 BB02U BB11U BB16U BC02W
BC03W BC04W BC06X BC07W
BG06Z BH01W BN06X BN07X
BN10X BN12X BN15X BN16W
BP01U CH07Y

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-323121

(P2001-323121A)

(43) 公開日 平成13年11月20日 (2001. 11. 20)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード*(参考)
C 0 8 L 25/12		C 0 8 L 25/12	4 J 0 0 2
C 0 8 K 3/22		C 0 8 K 3/22	
5/00		5/00	
C 0 8 L 51/04		C 0 8 L 51/04	
// (C 0 8 L 25/12		(C 0 8 L 25/12	
審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 8 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2000-141060(P2000-141060)

(22) 出願日 平成12年 5 月 15 日 (2000. 5. 15)

(71) 出願人 000003159

東レ株式会社

東京都中央区日本橋室町 2 丁目 2 番 1 号

(72) 発明者 松本 誠

千葉県市原市千種海岸 2 番 1 東レ株式会
社千葉工場内

(72) 発明者 松田 政

千葉県市原市千種海岸 2 番 1 東レ株式会
社千葉工場内

(72) 発明者 大村 昭洋

千葉県市原市千種海岸 2 番 1 東レ株式会
社千葉工場内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 難燃性熱可塑性樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】 難燃性、耐衝撃性および熱安定性に優れ、かつ特にリサイクル使用時におけるこれらの物性の低下が小さい難燃性熱可塑性樹脂組成物の提供。

【解決手段】 ゴム質重合体を含有するグラフト共重合体と、ビニル系（共）重合体とからなる熱可塑性樹脂組成物に対し、難燃剤、酸化アンチモンおよびフッ素系樹脂の各特定量を含有せしめてなり、かつ、スウェル比が 1. 3～3. 0 の範囲である難燃性熱可塑性樹脂組成物。

(2)

特開2001-323121

1

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ゴム質重合体(a)に対し、芳香族ビニル系単量体(b)、シアン化ビニル系単量体(c)およびその他の共重合可能なビニル系単量体(d)から選ばれた1種以上の単量体をグラフト共重合せしめたグラフト共重合体(A)と、芳香族ビニル系単量体(b)、シアン化ビニル系単量体(c)およびその他の共重合可能なビニル系単量体(d)から選ばれた1種以上の単量体からなるビニル系(共)重合体(B)とを、(A)：

(B)の重量比が10：90～60：40の範囲となる割合で含む熱可塑性樹脂組成物(I)100重量部に対し、難燃剤(II)1～30重量部、酸化アンチモン(III)0.5～15重量部およびフッ素系樹脂(IV)0.01～5重量部を含有せしめてなり、かつ、スウェル比が1.3～3.0の範囲であることを特徴とする難燃性熱可塑性樹脂組成物。

【請求項2】 上記ゴム質重合体(a)の重量平均粒子径が0.1～0.5μmであり、かつ、上記グラフト共重合体(A)におけるゴム質重合体(a)の含有量が20～80重量%であることを特徴とする請求項1に記載の難燃性熱可塑性樹脂組成物。

【請求項3】 上記グラフト共重合体(A)を構成する単量体組成が、芳香族ビニル系単量体(b)10～90重量%、シアン化ビニル系単量体(c)0～50重量%およびその他の共重合可能なビニル系単量体(d)0～90重量%からなることを特徴とする請求項1または2に記載の難燃性熱可塑性樹脂組成物。

【請求項4】 上記ビニル系(共)重合体(B)を構成する単量体組成が、芳香族ビニル系単量体(b)10～90重量%、シアン化ビニル系単量体(c)0～50重量%およびその他の共重合可能なビニル系単量体(d)0～90重量%からなることを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載の難燃性熱可塑性樹脂組成物。

【請求項5】 上記フッ素系樹脂(IV)が、ポリテトラフルオロエチレンであることを特徴とする請求項1～4のいずれか1項に記載の難燃性熱可塑性樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、難燃性、耐衝撃性および熱安定性に優れ、かつ特にリサイクル使用時にこれらの物性の低下が小さい難燃性熱可塑性樹脂組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】ABS樹脂に代表されるスチレン系樹脂は、すぐれた機械的性質、成形加工性および電気絶縁性を有することから、家庭電気機器、OA機器および自動車などの各部品を始めとする広範な分野で使用されている。しかしながら、スチレン系樹脂を含むプラスチックの大半は易燃性であるため、安全性の問題で難燃化に対し種々の技術が案出されてきた。

【0003】一般的に、プラスチックの難燃化手法としては、難燃化効率の高い塩素または臭素系難燃剤と酸化アンチモンとを組合せて樹脂に配合することにより、難燃化する方法が採用されている。

【0004】しかし、従来の塩素または臭素系難燃剤を含む難燃性スチレン系樹脂組成物は、リサイクル時に難燃性低下や衝撃強度の低下を生じるため、特に再生回数が増加した場合や再生材比率が高い場合に、十分な難燃性や衝撃性を得ることができないという問題があった。

【0005】難燃性スチレン系樹脂組成物のリサイクル性を向上させる技術として、例えば特開平7-290454号公報に、難燃性ポリスチレン樹脂をリサイクルする際にさらに難燃剤を添加することにより、難燃性の低下を抑制する方法が開示されているが、この方法では、リサイクル品の物性低下や色調低下が招かれるという問題があった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上述した従来技術における問題点の解決を課題として検討した結果達成されたものである。

【0007】したがって、本発明の目的は、難燃性、耐衝撃性および熱安定性に優れ、かつ特にリサイクル使用時にこれらの物性の低下が小さい難燃性熱可塑性樹脂組成物を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記の課題を解決すべく鋭意検討した結果、スチレン系樹脂に対して、難燃剤、酸化アンチモンおよびフッ素系樹脂を配合することにより、上記目的が効率的に達成されることを見出し、本発明に到達した。

【0009】すなわち、本発明の難燃性熱可塑性樹脂組成物は、ゴム質重合体(a)に対し、芳香族ビニル系単量体(b)、シアン化ビニル系単量体(c)およびその他の共重合可能なビニル系単量体(d)から選ばれた1種以上の単量体をグラフト共重合せしめたグラフト共重合体(A)と、芳香族ビニル系単量体(b)、シアン化ビニル系単量体(c)およびその他の共重合可能なビニル系単量体(d)から選ばれた1種以上の単量体からなるビニル系(共)重合体(B)とを、(A)：(B)の重量比が10：90～60：40の範囲となる割合で含む熱可塑性樹脂組成物(I)100重量部に対し、難燃剤(II)1～30重量部、酸化アンチモン(III)0.5～15重量部およびフッ素系樹脂(IV)0.01～5重量部を含有せしめてなり、かつ、スウェル比が1.3～3.0の範囲であることを特徴とする。

【0010】なお、本発明の難燃性熱可塑性樹脂組成物においては、上記ゴム質重合体(a)の重量平均粒子径が0.1～0.5μmであり、かつ上記グラフト共重合体(A)におけるゴム質重合体(a)の含有量が20～80重量%であること、上記グラフト共重合体(A)を

(3)

特開2001-323121

3

4

構成する単量体組成が、芳香族ビニル系単量体 (b) 10~90重量%、シアン化ビニル系単量体 (c) 0~50重量%およびその他の共重合可能なビニル系単量体 (d) 0~90重量%からなること、上記ビニル系 (共) 重合体 (B) を構成する単量体組成が、芳香族ビニル系単量体 (b) 10~90重量%、シアン化ビニル系単量体 (c) 0~50重量%およびその他の共重合可能なビニル系単量体 (d) 0~90重量%からなること、および上記フッ素系樹脂 (IV) がポリテトラフルオロエチレンであることが、いずれも好ましい条件として挙げられる。

【0011】

【発明の実施の形態】以下に、本発明の難燃性熱可塑性樹脂組成物について詳細に説明する。

【0012】本発明の難燃性熱可塑性樹脂組成物におけるベースポリマは、ゴム質重合体 (a) に対し、芳香族ビニル系単量体 (b)、シアン化ビニル系単量体 (c) およびその他の共重合可能なビニル系単量体 (d) から選ばれた1種以上の単量体をグラフト共重合せしめたグラフト共重合体 (A) と、芳香族ビニル系単量体

(b)、シアン化ビニル系単量体 (c) およびその他の共重合可能なビニル系単量体 (d) から選ばれた1種以上の単量体からなるビニル系 (共) 重合体 (B) とを含む熱可塑性樹脂組成物 (I) である。

【0013】上記グラフト共重合体 (A) に用いられるゴム質重合体 (a) には特に制限はなく、ジエン系ゴム、アクリル系ゴムおよびエチレン系ゴムなどを使用することができる。これらゴム質重合体 (a) の具体例としては、ポリブタジエン、ポリ (ブタジエン-スチレン)、ポリ (ブタジエン-アクリロニトリル)、ポリイソブレン、ポリ (ブタジエン-アクリル酸ブチル)、ポリ (ブタジエン-メタクリル酸メチル)、ポリ (アクリル酸ブチル-メタクリル酸メチル)、ポリ (ブタジエン-アクリル酸エチル)、エチレン-プロピレンラバー、エチレン-プロピレン-ジエンラバー、ポリ (エチレン-イソブレン) およびポリ (エチレン-アクリル酸メチル) などが挙げられる。これらのゴム質重合体 (a) は、1種または2種以上の混合物で使用される。これらのゴム質重合体 (a) のなかでも、ポリブタジエン、ポリ (ブタジエン-スチレン)、ポリ (ブタジエン-アクリロニトリル) およびエチレン-プロピレンラバーが、耐衝撃性の点で好ましく用いられる。

【0014】本発明におけるグラフト共重合体 (A) を構成するゴム質重合体 (a) の重量平均粒子径には特に制限はないが、0.1~0.5 μm の範囲であることが好ましい。

【0015】本発明におけるグラフト共重合体 (A) およびビニル系 (共) 重合体 (B) に用いる芳香族ビニル系単量体 (b) には特に制限はなく、具体例としてはスチレン、 α -メチルスチレン、オルソメチルスチレン、

パラメチルスチレン、パラ-*t*-ブチルスチレンおよびハロゲン化スチレンなどが挙げられ、これらは1種または2種以上を用いることができる。これら芳香族ビニル系単量体 (b) のなかでも、スチレンおよび α -メチルスチレンが好ましく、スチレンが特に好ましく用いられる。

【0016】本発明におけるグラフト共重合体 (A) およびビニル系 (共) 重合体 (B) に用いるシアン化ビニル系単量体 (c) には特に制限はなく、具体例としてはアクリロニトリルおよびメタクリロニトリルなどが挙げられ、これらは1種または2種以上用いることができる。これらシアン化ビニル系単量体 (c) のなかでも、アクリロニトリルが耐衝撃性の点で好ましく用いられる。

【0017】本発明におけるグラフト共重合体 (A) およびビニル系 (共) 重合体 (B) に用いる共重合可能なその他のビニル系単量体 (d) には特に制限はなく、具体例としては (メタ) アクリル酸メチル、(メタ) アクリル酸エチル、(メタ) アクリル酸 *n*-プロピル、(メタ) アクリル酸 *n*-ブチル、(メタ) アクリル酸 *t*-ブチル、(メタ) アクリル酸 *n*-ヘキシル、(メタ) アクリル酸シクロヘキシル、(メタ) アクリル酸クロロメチル、(メタ) アクリル酸2-クロロエチルなどの炭素数1~6のアルキル基または置換アルキル基を持つ (メタ) アクリル酸エステル化合物、*N*-メチルマレイミド、*N*-シクロヘキシルマレイミド、*N*-フェニルマレイミドなどのマレイミド化合物、マレイン酸などの不飽和ジカルボン酸、無水マレイン酸などの不飽和ジカルボン酸無水物およびアクリルアミドなどの不飽和アミド化合物に代表される共重合可能なビニル化合物などを挙げることができ、これらは単独ないし2種以上を用いることができる。

【0018】グラフト共重合体 (A) に用いる単量体組成としては、芳香族ビニル系単量体 (b) 10~90重量%、シアン化ビニル系単量体 (c) 0~50重量%、およびその他の共重合可能なビニル系単量体 (d) 0~90重量%からなることが好ましい。より好ましくは、芳香族ビニル系単量体 (b) 20~80重量%、シアン化ビニル系単量体 (c) 0~40重量%、および共重合可能なその他のビニル系単量体 (d) 0~80重量%である。

【0019】本発明におけるビニル系 (共) 重合体 (B) を構成する芳香族ビニル系単量体 (b)、シアン化ビニル系単量体 (c) および必要に応じて共重合可能なその他のビニル系単量体 (d) の組成には特に制限はないが、成形性および耐衝撃性のバランスをとる点で、芳香族ビニル系単量体 (b) 10~90重量%、シアン化ビニル系単量体 (c) 0~50重量%、およびその他の共重合可能なビニル系単量体 (d) 0~90重量%であることが好ましい。さらに好ましくは、芳香族ビニル系単量体 (b) 20~80重量%、シアン化ビニル系単

50

(4)

特開2001-323121

5

6

量体(c) 0~40重量%、および共重合可能なその他のビニル系単量体(d) 0~80重量%の範囲である。

【0020】本発明の熱可塑性樹脂(I)を構成するグラフト共重合体(A)とビニル系(共)重合体(B)との混合比は、(A):(B)の重量比が10:90~60:40、好ましくは20:80~50:50の範囲となる割合である。グラフト共重合体(A)の割合が上記の範囲未満もしくはビニル系(共)重合体(B)の割合が上記の範囲を越えると、衝撃強度が低下する傾向となる。また、グラフト共重合体(A)の割合が上記の範囲を越えると、熔融粘度が上昇して成形性が悪くなる傾向が招かれる。

【0021】また、グラフト共重合体(A)におけるゴム質重合体(a)の含有量には特に制限はないが、20~80重量%、特に35~60重量%の範囲にあることが好ましい。ゴム質重合体(a)の含有量が上記の範囲未満では、得られる難燃性熱可塑性樹脂組成物の衝撃強度が低下する傾向を生じ、上記の範囲を越えると、熔融粘度が上昇して成形性が悪くなる傾向を生じる。

【0022】なお、グラフト共重合体(A)に配合される単量体混合物は、そのすべてがゴム質重合体(a)と結合してグラフト化している必要はなく、単量体混合物の単量体同士で結合し、グラフト化していない重合体として含まれていてもよい。しかし、グラフト率は好ましくは、10~100%、特に20~50%の範囲にあることが好ましい。

【0023】本発明におけるビニル系(共)重合体(B)の還元粘度(η_{sp}/c)には特に制限はないが、0.1~0.8dl/g、特に0.3~0.7dl/gの範囲にあることが好ましい。還元粘度が上記の範囲以外の場合には、耐衝撃性が低下するか、或いは熔融粘度が上昇して成形性が悪くなりやすい傾向を生じる。

【0024】本発明におけるグラフト共重合体(A)およびビニル系(共)重合体(B)の製造方法には特に制限はなく、塊状重合、溶液重合、懸濁重合および乳化重合などのいずれであってもよい。製造時における単量体の仕込方法にも特に制限はなく、初期一括仕込み、単量体の一部または全てを連続仕込み、あるいは単量体の一部または全てを分割仕込みのいずれの方法を用いてもよい。

【0025】次に、本発明において使用する難燃剤(II)は、特に限定されるものではないが、添加型であるハロゲン系難燃剤であることが好ましい。

【0026】ハロゲン系難燃剤としては、例えば臭素化ビスフェノール系エポキシ樹脂、テトラプロモビスフェノールA、そのオリゴマー、および臭素化トリアジン系難燃剤などが好ましく使用され、臭素化ビスフェノール系エポキシ樹脂の使用がより好ましい。

【0027】本発明における難燃剤(II)の添加量は、熱可塑性樹脂組成物(I) 100重量部に対し、1~3

0重量部、特に3~25重量部の範囲であることが、難燃性、耐衝撃性、熱安定性および耐熱性のバランス点で好ましい。難燃剤(II)の添加量が上記の範囲未満では難燃性が十分でなく、上記の範囲を越えると得られる熱可塑性樹脂の機械的強度および熱安定性が低下する傾向が招かれる。

【0028】本発明で使用する酸化アンチモン(III)としては、三酸化アンチモンおよび四酸化アンチモンなどが好ましく、より好ましくは三酸化アンチモンである。三酸化アンチモンの製造法自体には特に限定はない。

【0029】本発明における酸化アンチモン(III)の添加量は、熱可塑性樹脂組成物100重量部に対し0.5~1.5重量部、特に1~1.0重量部の範囲であることが好ましい。酸化アンチモン(III)の添加量が上記の範囲未満では難燃性が十分でなく、上記の範囲を越えると得られる熱可塑性樹脂の機械的強度が低下する傾向を生じる。

【0030】本発明において使用するフッ素系樹脂(IV)は、特に限定されるものではないが、ポリテトラフルオロエチレンが好ましい。ポリテトラフルオロエチレンには特に限定はないが、粉末または水性分散体が好ましく使用される。

【0031】本発明におけるフッ素系樹脂(IV)の添加量は、熱可塑性樹脂組成物100重量部に対し0.01~5重量部、特に0.05~4.5重量部の範囲であることが好ましい。フッ素系樹脂(IV)の添加量が上記の範囲未満では、得られる難燃性樹脂組成物のスウェル比が1.3以下となって、リサイクル時の難燃性が十分でなく、また上記の範囲を越えると、得られる熱可塑性樹脂組成物の耐衝撃性が低下する傾向を生じる。

【0032】本発明の難燃性熱可塑性樹脂組成物は、後述する方法で測定したスウェル比が1.3~3.0、特に1.4~2.5の範囲にあることが好ましい。得られる難燃性樹脂組成物のスウェル比が上記の範囲以外では、リサイクル時の難燃性が不十分となるか、或いは耐衝撃性が低下する傾向を生じる。

【0033】本発明の難燃性熱可塑性樹脂組成物の製造方法に関しては特に制限はなく、熱可塑性樹脂(I)、難燃剤(II)、酸化アンチモン(III)およびフッ素系樹脂(IV)を、例えばバンバリミキサー、ロール、エクストルーダーおよびニーダーなどで熔融混練することにより製造することができる。

【0034】なお、本発明の難燃性熱可塑性樹脂組成物には、本発明の目的を損なわない範囲で、各種の熱可塑性樹脂やエラストマー類を配合することにより、成形用樹脂組成物として性能をさらに改良することができる。

【0035】また、本発明の難燃性熱可塑性樹脂組成物には、必要に応じてヒンダードフェノール系、含硫黄化合物系、含リン有機化合物系などの酸化防止剤、フェノ

10

20

30

40

50

(5)

特開2001-323121

7

8

ール系、アクリレート系などの熱安定剤、ベンゾトリアゾール系、ベンソフェノン系、サクシレート系などの紫外線吸収剤、有機ニッケル系、ヒンダードアミン系などの光安定剤などの各種安定剤、高級脂肪酸の金属塩類、高級脂肪酸アミド類などの滑剤、フタル酸エステル類、リン酸エステル類などの可塑剤、三酸化アンチモン、五酸化アンチモンなどの難燃助剤、カーボンブラック、顔料および染料などを添加することもできる。

【0036】さらに、本発明の難燃性熱可塑性樹脂組成物には、各種の補強剤や充填剤を添加することもできる。

【0037】上記によって得られた本発明の難燃性熱可塑性樹脂組成物は、射出成形、押出成形、ブロー成形、真空成形、圧縮成形およびガスアシスト成形などの現在熱可塑性樹脂の成形に用いられる公知の方法によって成形することができ、成形方法自体は特に制限されるものではない。

【0038】本発明の難燃性熱可塑性樹脂組成物は、本来の難燃性、耐衝撃性および熱安定性に優れており、かつ特にリサイクル使用時におけるこれらの物性の低下が小さいという特徴を有することから、これらの特徴を生かして、難燃性樹脂が広く使用され、かつリサイクル使用される各種の分野、特にOA機器、家電機器などのハウジングおよびそれらの部品類として好適に使用することができる。

【0039】

【実施例】以下に、本発明を実施例および比較例にてさらに詳細に説明するが、これをもって本発明を制限するものではない。なお、実施例および比較例中、特にことわりのない限り「部」または「%」で表示したものは、すべて重量比率を表わしたものである。

【0040】また、難燃性熱可塑性樹脂組成物の特性について、分析方法を下記する。

(1) 重量平均ゴム粒子径

「Rubber Age Vol. 88 p. 484~490 (1960) by E. Schmidt, P. H. Biddison」記載のアルギン酸ナトリウム法によって求めた。すなわち、アルギン酸ナトリウムの濃度によりクリーム化するポリブタジエン粒子径が異なることを利用して、クリーム化した重量割合とアルギン酸ナトリウム濃度の累積重量分率より累積重量分率50%の粒子径を求めた。

(2) グラフト率

グラフト共重合体の所定量(m)にアセトンを加えて3時間還流し、この溶液を8800r/min(10000G)で40分間遠心分離した後、不溶分を濾取し、この不溶分を60℃で5時間減圧乾燥して、重量(n)を測定した。グラフト率は、下記式より算出した。

【0041】グラフト率(%) = $\{ [(n) - (m) \times L] / [(m) \times L] \} \times 100$

ここで、Lはグラフト共重合体のゴム含有量である。

(3) 還元粘度 η_{sp}/c

サンプル1gにアセトン200mlを加えて3時間還流し、この溶液を8800r/min(10000G)で40分間遠心分離した後、不溶分を濾過する。濾液をロータリーエバポレーターで濃縮し、析出物(アセトン可溶分)を60℃で5時間減圧乾燥後、0.4g/100ml(メチルエチルケトン、30℃)に調整し、ウペロー粘度計を用い η_{sp}/c を測定した。

(4) アイゾット衝撃強度

ASTM D256の規定に準拠し、12.7mmノッチ付き、23℃の条件で測定した。

(5) MFR(メルトフローレート値)

ISO1133(220℃、98N荷重)に準拠して測定した。

(6) 難燃性

UL規格94法(米国: Underwriters Laboratories Inc, 規格)に準拠し、試験片厚み1.5mmの条件で測定した。

(7) スウェル比

上記MFRの測定条件にて押し出される樹脂サンプルの膨らみ具合を測定、評価した。具体的には、上記MFRの測定条件にて、樹脂を50mm押し出した後、切り取り、平らなところに置く。5分間静置後、樹脂サンプルの中央部(両端から25mm)の径を測定した。2回測定し、その平均値を計算して、次式により算出した。

【0042】スウェル比 = $[\text{押し出された樹脂サンプル径(2回の平均値)}] / [\text{オリフィス径(2.095mm)}]$

【参考例1】 グラフト共重合体(A)の製造方法

窒素置換した反応器に、純水120部、ブドウ糖0.5部、ピロリン酸ナトリウム0.5部、硫酸第一鉄0.005部およびポリブタジエンラテックス(ゴム粒子径0.3 μ m、ゲル含有率85%)60部(固形分換算)を仕込み、攪拌しながら反応器内の温度を65℃に昇温した。内温が65℃に達した時点を重合開始としてモノマ(スチレン30部およびアクリロニトリル10部)およびt-ドデシルメルカプタン0.3部からなる混合物を5時間かけて連続滴下した。同時に並行してクメンハイドロパーオキシサイド0.25部、オレイン酸カリウム2.5部および純水25部からなる水溶液を7時間かけて連続滴下し、反応を完結させた。

【0043】得られたスチレン系共重合体ラテックスを硫酸で凝固し、苛性ソーダで中和した後、洗浄、濾過、乾燥してグラフト共重合体(A)A1を得た。このスチレン系グラフト共重合体(A)A1のグラフト率は35%、樹脂成分の η_{sp}/c は0.35dl/gであった。

【参考例2】 ビニル系(共)重合体(B)の製造方法
容量が20リットルで、パッフルおよびファウドラ型攪

50

(6)

特開2001-323121

9

10

拌翼を備えたステンレス製オートクレーブに、メタクリル酸メチル20重量%、アクリルアミド80重量%からなる共重合体0.05部をイオン交換水165部に溶解した溶液を400rpmで攪拌し、系内を窒素ガスで置換した。次に、アクリロニトリル30部、スチレン5.0部、t-ドデシルメルカプタン0.46部、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)0.39部および2,2'-アゾビスイソブチルニトリル0.05部の混合溶液を反応系を攪拌しながら添加し、58℃に昇温し重合を開始した。重合開始から15分が経過した後、オートクレーブ上部に備え付けた供給ポンプからのスチレン65部を110分かけて添加した。この間、反応温度を65℃まで昇温した。スチレンの反応系への添加を終了した後、50分かけて100℃まで昇温した。

【0044】以降は、通常の方法にしたがって、反応系の冷却、ポリマーの分離、洗浄、乾燥を行ない、ビニル系(共)重合体(B)B1を得た。このビニル系(共)重合体(B)B1の η_{sp}/c は0.53dl/gであった。

【参考例3】 難燃剤(II)

臭素化ビスフェノール系エポキシ樹脂“ブラサーム”EPR-16(大日本インキ化学社製)を準備した。

【参考例4】 酸化アンチモン(III)

三酸化アンチモン“Timonox”(ANZON社製)を準備した。

【参考例5】 フッ素系樹脂(IV)

下記2種類のフッ素系樹脂を準備した。

【0045】<IV-1>

ポリテトラフルオロエチレン“ポリフロン”D-2C(ダイキン工業社製)

粒子径0.15~0.35 μ m, 60%水溶液

<IV-2>

ポリテトラフルオロエチレン“ポリフロン”F201(ダイキン工業社製)

ASTM D1457で測定した粒子径(二次)0.5mm。

【実施例1~3】参考例で示したグラフト共重合体(A)、ビニル系(共)重合体(B)、難燃剤(II)、酸化アンチモン(III)およびフッ素系樹脂(IV)を、それぞれ表1に示した配合比で混合し、ペント付30mm ϕ 2軸押出機(池貝製PCM-30)を使用して樹脂温度230℃で熔融混練し、押出しを行うことによって、ペレット状の難燃性熱可塑性樹脂組成物を製造した。次いで、射出成形機により、シリンダー温度230℃、金型温度60℃で試験片を成形し、上記条件で物性を測定し、得られた測定結果を表1に示した。

【0046】また、射出成形した試験片を粉碎機で粉碎し、この粉碎品を射出成形機により、シリンダー温度230℃、金型温度60℃でリサイクル成形することにより得られた試験片について、上記条件で物性を測定した結果(リサイクル特性)を表1に併せて示した。

【比較例1~6】参考例で示したグラフト共重合体(A)、ビニル系(共)重合体(B)、難燃剤(II)、酸化アンチモン(III)およびフッ素系樹脂(IV)を、それぞれ表1に示した配合比で混合し、実施例と同様の方法で成形して得られた試験片について、各物性を測定し、その測定結果を表1に併記した。

【0047】また、射出成形した試験片を粉碎機で粉碎し、この粉碎品を実施例と同様の方法でリサイクル成形することにより得られた試験片について、上記条件で物性を測定した結果(リサイクル特性)を表1に併記した。

【0048】

【表1】

10

20

30

(7)

特開2001-323121

表 1	配合処方	実施例	比較例	比較例					
				1	2	3	4	5	6
				36	36	41	38	38	36
配 合 方 法	グラフト共重合体 (A)	部数		64	64	59	64	64	64
	ビニル系重合体 (B)	"		22	22	24	22	22	32
	難燃剤 (II)	"		6	6	7	5	5	5
	酸化アンチモン (III)	"		0.34	0	0.7	0	7	0.34
	フッ素系樹脂 (IV-1)	"		0	0.5	0	0	0	0
特 性	フッ素系樹脂 (IV-2)	"		139	138	143	139	142	145
	アイゾット衝撃強度 (12.7mm)	J/m		34	34	33	34	33	36
	MFR (220℃, 98N)	g/10分		—	—	—	—	—	—
	難燃性 UL94			1.0	1.5	1.7	1.1	1.9	1.4
	スウェル比			137	135	141	137	141	135
特 性	アイゾット衝撃強度 (12.7mm)	J/m		34	34	33	34	33	36
	MFR (220℃, 98N)	g/10分		—	—	—	—	—	—
	難燃性 UL94			—	—	—	—	—	—

表1の結果からは、次のことが明らかである。すなわち、本発明の難燃性熱可塑性樹脂組成物（実施例1～3）は、いずれも本来の難燃性、耐衝撃性および熱安定性に優れるばかりか、リサイクル時の難燃性が保たれており、かつリサイクル後の耐衝撃性にも優れるものである。

【0049】また、ビニル系（共）重合体（B）の配合量が90重量部を超えるもの（比較例3）は、耐衝撃性が劣る傾向となる。

【0050】難燃剤（II）の添加量が1重量部未満のもの（比較例4）は、難燃性に劣り、30重量部を超えるもの（比較例6）は、耐衝撃性に劣るものとなる。

【0051】酸化アンチモン（III）の添加量が0.5重量部未満のもの（比較例5）は、難燃性に劣るものと

なる。

【0052】一方、フッ素系樹脂（IV）が0.01重量部未満のもの（比較例1）は、スウェル比が1.3以下となってリサイクル時の難燃性に劣り、5重量部を超えるもの（比較例2）は、耐衝撃性に劣るものとなる。

【0053】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の難燃性熱可塑性樹脂組成物は、本来の難燃性、耐衝撃性および熱安定性に優れており、かつ特にリサイクル使用時におけるこれらの物性の低下が小さいという特徴を有することから、これらの特徴を生かして、難燃性樹脂が広く使用され、かつリサイクル使用される各種の分野、特にOA機器、家電機器などのハウジングおよびそれらの部品類として好適に使用することができる。

(8)

特開2001-323121

フロントページの続き

(51)Int.Cl.

識別記号

F I

ターム(参考)

C O 8 L 51:04

C O 8 L 51:04

27:12)

27:12)

F ターム(参考) 4J002 BC06X BD154 BG10X BN14W
BN15W BN16W CD123 DE127
EC046 FD020 FD050 FD060
FD070 FD090 FD130 FD133
FD136 FD137 GC00 GN00